

聚砜基质中 Gemini 分子原位引发聚合构筑有序排列阳离子活性位导电通道

杨佳睿, 王一夫, 王吉林, 王璐璐, 封瑞江
(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 石油化工学院, 抚顺 113001)

摘要 将 Gemini 型可聚合阳离子表面活性剂单体[顺丁烯二酸二乙酯撑基双(辛烷基)二甲基氯/溴化铵($G_{8-2,8}$)、顺丁烯二酸二乙酯撑基双(十二烷基二甲基氯/溴化铵)($G_{12-2,12}$)、顺丁烯二酸二乙酯撑基双(十六烷基二甲基氯/溴化铵)($G_{16-2,16}$)]引入聚砜(PSF)聚合物的氯仿铸膜液中,以过硫酸钾(KPS)作为引发剂,原位引发 Gemini 分子聚合,制得具有有序排列阳离子活性位导电通道的 Gemini/聚砜阴离子交换膜,并对其结构表征和性能测试.结果表明,随着 Gemini 引入量的增加,含水率、溶胀度、离子交换量及电导率等均呈上升趋势.随着 Gemini 结构中疏水碳链的增长,含水率、溶胀度、离子交换量、电导率及断裂伸长率等降低,膜材料的拉伸强度随之增加.当 Gemini 引入质量分数为 20%、疏水碳链的碳数为 8 时,含水率为 12.35%,溶胀度仅为 10.13%,离子交换量为 0.61 mmol/g,80 °C 时的电导率为 3.776 mS/cm.在 80 °C 及 6 mol/L KOH 碱性环境下考察了 $G_{8-2,8}$ -PSF 系列膜的耐碱稳定性,结果表明,膜在碱中浸泡 240 h 后,电导率下降幅度最高仅为 2.0%,表现出较好的耐碱稳定性.

关键词 聚砜; Gemini 型表面活性剂; 阴离子交换膜; 耐碱稳定性

中图分类号 O631.5 **文献标志码** A

化石燃料的开采和使用给环境造成了严重污染.因此,具有原料价格低廉、易得、储运方便及环保等优点的燃料电池逐渐受到人们的重视^[1~3].在组成燃料电池的诸多部件中,膜电极组件作为燃料电池的核心部件,承担着分隔电极及传导离子的作用^[4,5],其性能将直接影响电池的整体性能和使用寿命.目前,燃料电池用电解质中,性能最好的是杜邦公司的 Nafion 膜^[6],但由于 Nafion 膜在实际使用过程中需要用贵金属作为催化剂,使用成本较高,且燃料甲醇透过率较高,限制了此类燃料电池的进一步发展^[7,8].在碱性条件下,上述问题都可以得到一定程度的缓解,而且阴离子交换膜在工作过程中可以使用非贵金属催化剂,而且氧气在阴极上还原反应的速率也得到明显提升^[9,10].目前碱性阴离子交换膜大多是经过季铵化的聚合物膜. Hu 等^[11]和 Xie 等^[12]通过将聚砜经氯甲基化-季铵化-碱化的方法制备阴离子交换膜.上述阴离子交换膜具有较高的电导率,但存在工艺复杂且价格昂贵等缺点.尤其是聚砜的季铵化过程,化学反应复杂,而且聚砜的氯甲基化和季铵化都不能确保有效的接枝率和明确的接枝位置.同时,由于季铵基团在碱性条件下会发生霍夫曼降解反应和亲核取代反应^[13],降低了季铵碱类阴离子交换膜的电导率和使用寿命.因此,开发具有高耐碱稳定性、活性位确定、价格低廉及工艺简单的阴离子交换膜具有重要的现实意义.

聚砜(PSF)是一类无毒的芳香族热塑性高分子材料,在分子主链上含有砜基和芳环等基团,聚合度可达上百万,具有良好的力学性能和化学稳定性^[14~17].因此,在碱性环境下聚砜表现出优异的耐碱性能. Gemini 型阳离子表面活性剂分子^[18,19]是将 2 个带有亲水基团(如季铵基团)和疏水基团(如长烷基链)通过联接基团连接而成,具有特殊分子结构的表面活性剂分子.联接基团使亲水基团间的排斥力

收稿日期: 2017-11-27. 网络出版日期: 2018-07-30.

基金项目: 辽宁省科技厅博士启动项目(批准号: 20141126)、辽宁省教育厅科学研究一般项目(批准号: L2013153)、辽宁石油化工大学博士启动基金(批准号: 2013XJJ-006)和辽宁石油化工大学国家级科研项目培育计划资助.

联系人简介: 王吉林,男,副教授,主要从事聚合物电解质研究, E-mail: wangjilin1978@163.com

减弱,且2条对称的长碳链也会使亲水导电基团不易移位,有利于构筑有序排列阳离子活性位,形成更多的有序排列阴离子迁移通道,提高对应阴离子的迁移效率,进而提高阴离子交换膜的电导率。

本文将具有可聚合基团为联接基团的 Gemini 型阳离子表面活性剂在聚砜的氯仿铸膜液中原位引发聚合,构筑有序排列阳离子活性位,并以此为导电通道,合成具有有序导电通道的阴离子交换膜。旨在利用 Gemini 分子聚合形成的有序阳离子点位提高 OH⁻ 的迁移效率,进而提高电导率,同时耐碱性能优异的聚砜聚合物基质可以对上述有序的导电离子活性位起到一定的保护作用,延长膜材料碱性条件下的使用寿命。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚砜(PSF),Sigma-Aldrich(上海)贸易有限公司;过硫酸钾(KPS)、三氯甲烷(氯仿)、氢氧化钾、盐酸(体积分数36%~38%)和酚酞,国药化学试剂有限公司; Gemini 型阳离子表面活性剂[顺丁烯二酸二酯撑基双辛烷基二甲基氯/溴化铵(G₈₋₂₋₈)、顺丁烯二酸二酯撑基双(十二烷基二甲基氯/溴化铵)(G₁₂₋₂₋₁₂)、顺丁烯二酸二酯撑基双(十六烷基二甲基氯/溴化铵)(G₁₆₋₂₋₁₆)],河南道纯化工技术有限公司。所有试剂均为分析纯。所用水均为去离子水。

Spectrum One(B)型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,4000~500 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,Perkin-Elmer公司;HCT-2型微机差热天平,N₂气氛,升温速度10 °C/min,北京恒久科学仪器厂;CMT6502拉力试验机,测试温度为室温,试样规格:25 mm × 4 mm,实验速度1 mm/min,深圳新三思材料检测有限公司。

1.2 Gemini-PSF 复合阴离子交换膜的制备

将聚砜(PSF)和 Gemini 型阳离子表面活性剂(总质量为0.2000 g, Gemini 型阳离子表面活性剂占膜总质量的5%,10%,15%,20%)溶于30 mL 氯仿中,常温下搅拌至其完全溶解,再于60 °C回流反应6 h,在搅拌过程中加入占总质量0.5%的引发剂KPS(分3次,间隔1.5 h加入);反应结束后,采用流延法于水平玻璃板上浇铸成膜,待其干透后将其揭下,浸泡在0.1 mol/L的KOH中24 h,取出,于50 °C真空干燥至恒重,得到阴离子为OH⁻的 Gemini-PSF 复合阴离子交换膜。共制备3个系列膜,分别标记为G₈₋₂₋₈(w%) -PSF, G₁₂₋₂₋₁₂(w%) -PSF 和 G₁₆₋₂₋₁₆(w%) -PSF 膜, w%为 Gemini 型阳离子表面活性剂的质量分数,分别为5%,10%,15%,20%。阴离子膜的制备过程见 Scheme 1。

1.3 含水率及溶胀度的测定

将 Gemini-PSF 复合阴离子交换膜于60 °C干燥至恒重,称量质量(m_{dry})及测量面积(S_{dry})。然后在室温条件下,浸泡于去离子水中24 h,将膜取出,用滤纸迅速擦干其表面的水分,称重(m_{wet})及测量面积(S_{wet})。

含水率(WU, %)和溶胀度(SR, %)通过下式计算:

$$\text{WU} = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SR} = \frac{S_{\text{wet}} - S_{\text{dry}}}{S_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

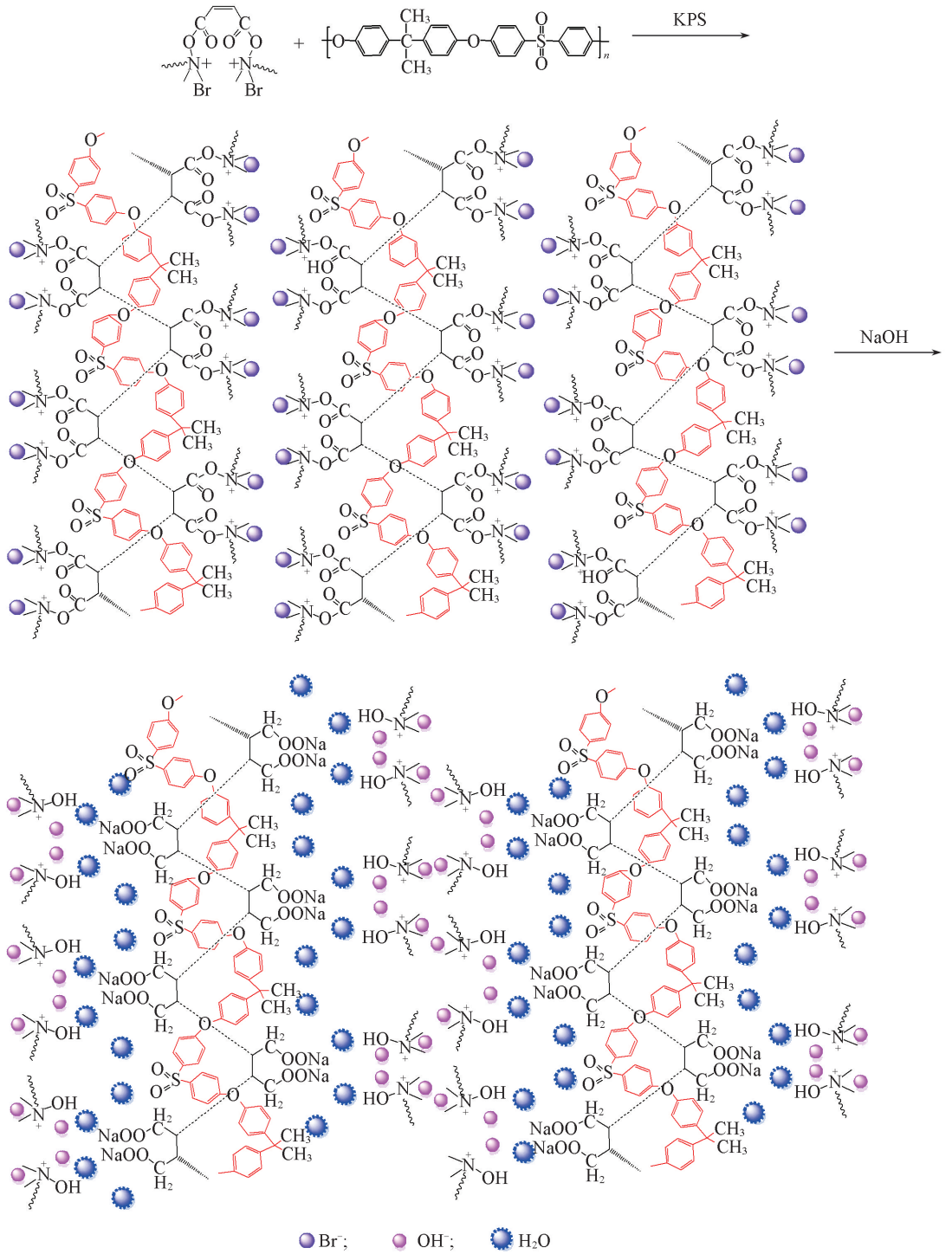
1.4 离子交换量及电导率的测定

采用标准 NaOH 溶液利用返滴定法^[20]测定 Gemini-PSF 复合阴离子交换膜的离子交换量。

在 N₂ 气保护下,采用四电极法^[20]测定 Gemini-PSF 复合阴离子交换膜的电导率[σ (S/cm)],并通过下式计算:

$$\sigma = \frac{L}{R \times S} \quad (3)$$

式中: L (cm)为膜厚度; R (Ω)为待测膜电阻值; S (cm²)为横截面积。



Scheme 1 Synthetic procedure of G₁₂₋₂₋₁₂-PSF hybrid membranes

1.5 耐碱稳定性

将 G₈₋₂₋₈(w%) -PSF 系列复合阴离子交换膜浸泡在 6 mol/L KOH 溶液中 240 h, 每间隔 48 h 取出, 测定其电导率 σ_τ , 将其与未浸泡膜的电导率 σ_0 值相比, 通过膜的电导率数值变化情况 $\sigma_\tau - \sigma_0$ 考察 G₈₋₂₋₈(w%) -PSF 系列复合阴离子交换膜的耐碱稳定性。

2 结果与讨论

2.1 红外谱图分析

图 1 分别给出聚砜膜及经碱处理前后的 G₈₋₂₋₈(20%) -PSF 膜的红外光谱(衰减全反射光谱, ATR)。

由图 1 可见, 在纯 PSF 膜的红外光谱中, 1065 cm^{-1} 处的特征吸收峰来自于亚砷基 ($-\text{SO}_2-$) 的对称伸缩振动, 1250 和 1002 cm^{-1} 处的特征吸收峰来自于芳香醚键的非对称伸缩振动, 1325 和 1298 cm^{-1} 处的特征吸收峰来自于亚砷基的非对称伸缩振动, 1580 和 1478 cm^{-1} 处的谱峰为苯环的特征吸收峰^[21].

未经碱处理的共混膜的红外光谱中, 1730 cm^{-1} 附近的特征峰为酯基中羰基的伸缩振动峰, 该峰的位置在经碱处理后的复合膜中略微向低波数移动, 这可能是由于该 Gemini 结构中的酯基水解后生成的 $-\text{COOH}$ 导致该峰的移动. 另外, 在经过碱处理的共混膜红外谱线中, 除了 1730 cm^{-1} 附近的羰基特征峰外, 在 1680 cm^{-1} 处出现新的特征峰, 这同样是由于 Gemini 结构中酯基水解后生成的 $-\text{COOH}$ 基团间的氢键作用所致^[22].

上述分析表明, Gemini 在碱性条件下水解生成大量的亲水性基团有利于提高膜材料的保水性能, 营造适合 OH^- 迁移的水性通道. 另外, 在经碱处理的共混膜的红外谱图中, 在 1220 和 1645 cm^{-1} 处出现新峰, 这是季铵基团中 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰^[23], 且 2870 和 3030 cm^{-1} 处出现的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动峰的面积增大, 这些谱峰的变化进一步说明 Gemini 分子已存在膜结构中且酯基已水解.

2.2 热稳定性分析

测试纯 PSF 膜与 $\text{G}_{8-2,8}(20\%)$ -PSF, $\text{G}_{12-2,12}(20\%)$ -PSF 和 $\text{G}_{16-2,16}(20\%)$ -PSF 阴离子交换膜的热稳定性, 结果见图 2. 由图 2 可知, PSF 膜存在 2 个阶段的热失重损失, 第 1 阶段是 $100\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 由膜内结合水和残余溶剂引起; 第 2 阶段起始分解温度 $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ 的质量损失, 由聚砷骨架热分解引起. Gemini(20%)-PSF 膜存在 3 个阶段的热失重损失, 第 1 阶段是 $100\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$, 这一阶段的质量损失同样是由膜内结合水和残余溶剂引起的; 第 2 阶段是 $220\sim 480\text{ }^\circ\text{C}$, 这一阶段的质量损失是 Gemini 主链上的季铵基团降解和 Gemini 碳链热分解造成的^[24]; 第 3 阶段 $T_s = 480\text{ }^\circ\text{C}$ 的质量损失主要是由聚砷主链热分解造成的.

可以看出, 分解温度略低于 PSF 膜, Gemini(20%)-PSF 膜的热稳定性稍差一些. 因为 Gemini 经 KPS 原位引发、聚合, 使膜内结构基团间相互挤压, 导致聚砷结构稍微变形, 聚砷骨架致密均匀程度受到影响. 但 Gemini(20%)-PSF 膜的热稳定性仍略优于文献^[25]报道的氯甲基化聚砷膜的热稳定性. 文献^[25]报道的氯甲基化聚砷膜是在聚砷骨架上直接进行接枝, 聚砷结构在一定程度上受到破坏, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 左右聚砷骨架开始降解. 因此, 可以认为本文所得的 Gemini($w\%$)-PSF 复合膜具有较好热稳定性.

2.3 含水率和溶胀度测定

改变 Gemini 型表面活性剂的种类及质量分数, 考察其对阴离子交换膜含水率的影响, Gemini 型表面活性剂的掺杂量超过 25% 时成膜性较差, 因此本文选择 Gemini 掺杂量为 5%, 10%, 15% 和 20% 进行考察, 结果如图 3 所示.

纯 PSF 膜的含水率为零, 在添加结构中含有强亲水性季铵 N^+ 基团的 Gemini 后, 改善了复合膜的亲水性能, 提高了复合膜的含水率.

由图 3 可以看出, 含水率随着 Gemini 含量的增加而上升. 一方面 Gemini 分子中含有 2 个亲水性季

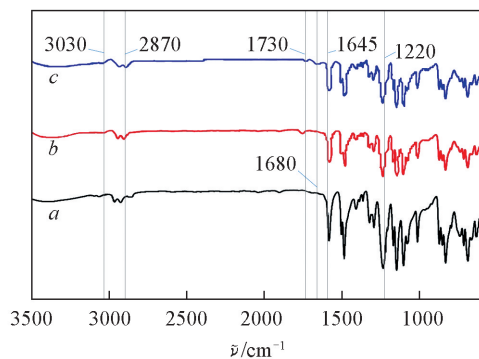


Fig.1 ATR spectra of PSF (a), $\text{G}_{8-2,8}(20\%)$ -PSF (b) and $\text{G}_{8-2,8}(20\%)$ -PSF/NaOH (c)

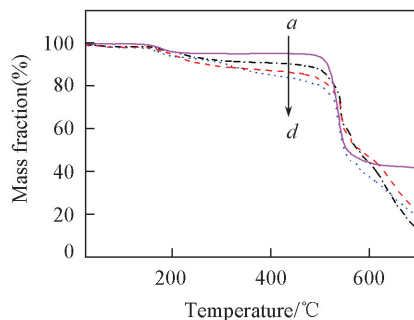


Fig.2 TGA curves of PSF (a), $\text{G}_{16-2,16}(20\%)$ -PSF (b), $\text{G}_{12-2,12}(20\%)$ -PSF (c) and $\text{G}_{8-2,8}(20\%)$ -PSF (d)

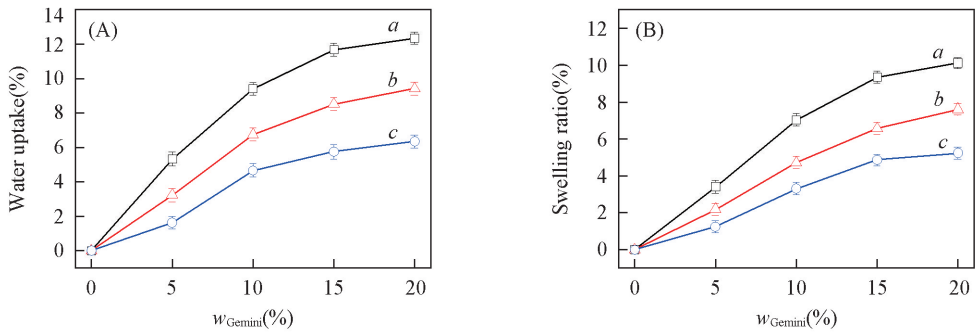


Fig.3 Water uptake(A) and swelling ratio(B) of Gemini-PSF anion exchange membranes

a. $G_{8-2-8}(w\%)-\text{PSF}$; b. $G_{12-2-12}(w\%)-\text{PSF}$; c. $G_{16-2-16}(w\%)-\text{PSF}$.

铵 N^+ 基团, 随着 Gemini 含量增加, N^+ 基团数量增加, 含水率逐渐上升, 且在形成有序阳离子活性位通道后, 更利于水分子的进入; 另一方面 Gemini 所带酯基水解后产生强亲水性基团—OH, Gemini 含量的增加使酯基水解出的—OH 数量增多。

膜的溶胀度过大, 韧性较差, 在使用过程中受到挤压, 易破损, 减少膜的寿命. 本文制备的阴离子交换膜, 既有一定含水率, 溶胀度也相对较小, 在一定程度上保证了交换膜的寿命. 由于聚砜自身的结构致密, 成膜性好, 纯 PSF 膜呈疏水性, 即使加入 Gemini 后改善了膜的亲水性能, 但仍一定程度上限制了膜的溶胀. 复合膜的溶胀度较小, 即使 Gemini 结构中的酯基水解后, 生成未与 Gemini 长碳链相连的—OH 以及含有季铵 N^+ 基团的部分, 仍然可以继续保留在膜结构中, 不会流失, 因而电导率的损失可以得到缓解。

此外, 在 Gemini 掺杂含量相同的情况下, 随着 Gemini 结构中碳链长度的增长, 含水率逐渐降低. 原因是 Gemini 碳链增长, 摩尔质量减小, 导致季铵基团、酯基数量相对减少, 水解出的—OH 数量随之减少, 复合膜含水率降低. 此外碳链的长度越长, 分子间存在的疏水性越大, 阻碍了水分子的进入, 也会导致含水率降低。

2.4 机械性能

膜材料在实际使用过程中需要具有一定的机械性能, 确保其在应用过程中抵抗外界因素的干扰, 从而延长使用寿命. 本文测定膜样品的拉伸强度和断裂伸长率列于表 1.

Table 1 Physical-chemical properties of Gemini-PSF anion exchange membranes

Membrane	Tensile strength/MPa	Elongation at break (%)	IEC/(mmol · g ⁻¹)
$G_{8-2-8}(5\%)-\text{PSF}$	19.77±0.75	6.02±0.21	0.17±0.020
$G_{8-2-8}(10\%)-\text{PSF}$	17.07±0.73	5.55±0.25	0.33±0.015
$G_{8-2-8}(15\%)-\text{PSF}$	14.45±0.69	4.34±0.23	0.44±0.020
$G_{8-2-8}(20\%)-\text{PSF}$	8.97±0.74	2.29±0.22	0.61±0.010
$G_{12-2-12}(5\%)-\text{PSF}$	36.76±0.77	4.98±0.19	0.14±0.015
$G_{12-2-12}(10\%)-\text{PSF}$	30.35±0.76	4.23±0.21	0.27±0.020
$G_{12-2-12}(15\%)-\text{PSF}$	25.57±0.74	3.07±0.22	0.37±0.010
$G_{12-2-12}(20\%)-\text{PSF}$	17.07±0.75	1.75±0.20	0.56±0.020
$G_{16-2-16}(5\%)-\text{PSF}$	56.49±0.78	3.75±0.20	0.12±0.020
$G_{16-2-16}(10\%)-\text{PSF}$	44.38±0.76	2.78±0.19	0.21±0.015
$G_{16-2-16}(15\%)-\text{PSF}$	36.67±0.72	2.02±0.22	0.30±0.020
$G_{16-2-16}(20\%)-\text{PSF}$	24.87±0.76	1.42±0.23	0.48±0.010

由表 1 可见, 随着 Gemini 含量增加, 膜的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低. 一方面 Gemini 含量增多, 形成的缠绕聚集体增加, 占有膜内空间体积增加, 对聚砜结构造成挤压, 导致聚砜骨架松散, 拉伸强度和断裂伸长率下降. 另一方面, Gemini 含量增加, 长碳链数量增加, 分子间憎水性增加, 膜结构受到挤压程度增加, 发生变形, 导致膜的机械性能变差. 但仍优于文献[31]的季铵化聚砜改性膜. 季铵化聚砜改性膜在水中浸泡 24 h 后最佳拉伸强度为 7 MPa, 相比之下, Gemini(20%)-PSF 复合膜拉伸强度

最高可达到 56.49 MPa. 因为聚砜季铵化是在聚砜骨架上直接进行季铵基团的接枝,在一定程度上破坏了聚砜的原始结构,从而导致膜的力学性能下降. 另一方面,季铵化的聚砜含水率较大,最大可达到 230%,因此膜会出现很大程度溶胀现象,降低膜的断裂伸长率. 而本文的 Gemini(20%)-PSF 复合膜有一定的含水率,但溶胀度却很低,在一定程度上降低了断裂伸长率的下降幅度. 而随着 Gemini 碳链增加, Gemini(20%)-PSF 膜的拉伸强度逐渐增加,但断裂伸长率逐渐降低,原因是 Gemini 碳链长度增加,增强了膜的刚性,膜的韧性因此下降.

2.5 电导率、离子迁移活化能和离子交换量

碱性阴离子交换膜的电导率受迁移离子和膜结构等多种因素影响,不同温度下(30, 40, 50, 60, 70, 80 °C) Gemini (*w*%)-PSF 膜的电导率如图 4 所示.

纯 PSF 膜由于没有阳离子基团且亲水性能差导致其无离子交换与电导率. 带有季铵 N⁺ 基团 Gemini 引入后,膜的亲水性能得到改善,为 OH⁻ 提供了活性点位,因此膜内可以进行离子交换,产生了电导率. 此外, Gemini 基团的酯基水解后产生强亲水性基团—OH,为 OH⁻ 提供了跳跃活性点,提高了电导率. 而且 Gemini 经引发剂原位引发聚合,形成了有序排列阳离子活性位,使离子迁移通道变得有序、顺畅. 因此 OH⁻ 更加容易在膜结构中进行迁移,提高了交换膜的离子交换量与电导率.

由图 4 可见,膜的电导率随温度升高而增大. 一方面由于温度升高,聚合物骨架松弛,膜内可供离子运动体积增大,离子迁移通道变宽,迁移速度加快^[26],电导率增加. 另一方面,在碱性条件下, Gemini 基团的酯基水解后产生强亲水性基团—OH,为 OH⁻ 提供了跳跃活性点位,随着温度的升高,酯基水解—OH 的速率加快,导致膜吸水的速率上升,加强了 OH⁻ 的迁移能力,电导率上升.

当 Gemini 活性分子不断增加,离子交换量和电导率随 Gemini 含量增加而上升,通过 Arrhenius 方程计算得到复合膜的离子迁移活化能(E_a),随着 Gemini 含量的增加,活化能呈下降趋势(图 5),与传导 OH⁻ 的难易趋势相一致. 这是因为 Gemini 经引发剂(KPS)引发聚合后,有序阴离子通道形成使 OH⁻ 的传递更加顺畅,加速了离子迁移速率.

图 6 给出 G₈₋₂₋₈(*w*%)-PSF, G₁₂₋₂₋₁₂(*w*%)-PSF 和 G₁₆₋₂₋₁₆(*w*%)-PSF 的电导率,可见,随着 Gemini 含

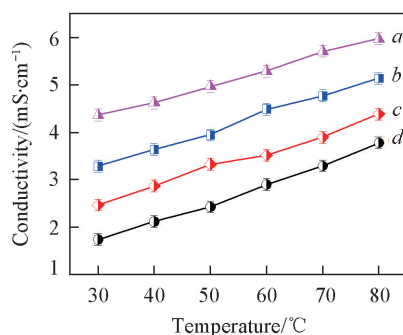


Fig.4 Anionic conductivity of G₈₋₂₋₈-PSF anion exchange membranes

a. G₈₋₂₋₈(20%)-PSF; b. G₈₋₂₋₈(15%)-PSF;
c. G₈₋₂₋₈(10%)-PSF; d. G₈₋₂₋₈(5%)-PSF.

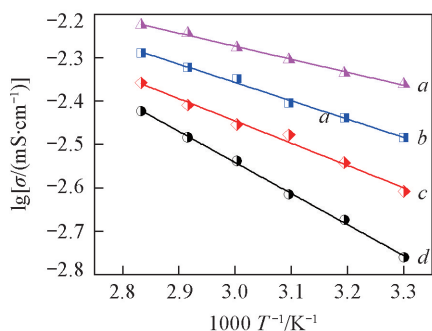


Fig.5 Arrhenius plots for G₈₋₂₋₈-PSF anion exchange membranes

a. G₈₋₂₋₈(20%)-PSF, $E_a = 5.75$ kJ/mol; b. G₈₋₂₋₈(15%)-PSF, $E_a = 8.10$ kJ/mol; c. G₈₋₂₋₈(10%)-PSF, $E_a = 9.84$ kJ/mol; d. G₈₋₂₋₈(5%)-PSF, $E_a = 13.73$ kJ/mol.

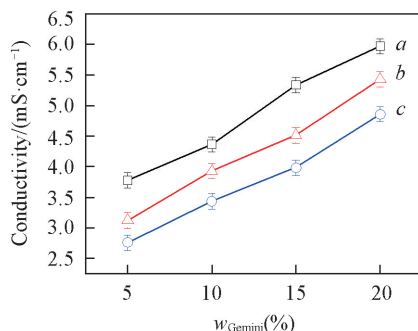


Fig.6 Anionic conductivity of Gemini-PSF anion exchange membranes

a. G₈₋₂₋₈(*w*%)-PSF; b. G₁₂₋₂₋₁₂(*w*%)-PSF;
c. G₁₆₋₂₋₁₆(*w*%)-PSF.

量不断增加, 正电荷季铵基团数量增多, 可吸附的 OH^- 数量增多, 可供交换的离子数量增多, 离子迁移数增加, 电导率上升. 因此, Gemini 含量越多, 离子交换量越大、电导率越高.

在 Gemini 等含量(Gemini 含量均为 5%, 10%, 15%, 20%)的掺杂条件下, 随着碳链的增长电导率逐渐降低, 这是因为等质量的 Gemini 碳链越长分子量越小, 所含酯基和季铵基团数量减少. 一方面季铵基团所吸附的 OH^- 数量减少, 阳离子导电能力降低. 另一方面酯基水解出的 $-\text{OH}$ 的数量减少, 所能提供给 OH^- 的跳跃活性点减少, 导致电导率下降. 另外, 疏水性物质含量的增加, 本身就不利于电导率的提升.

表 2 列出了几种阴离子交换膜在 30 和 80 $^{\circ}\text{C}$ 下离子交换量、电导率及电导率与离子交换量的比值 (Con/IEC).

Table 2 IEC and conductivity values reported in the literature for different anionic exchange membranes

Membrane	IEC/(mmol · g ⁻¹)	Conductivity/(mS · cm ⁻¹)	Con/IEC	Ref.
G ₈₋₂₋₈ (5%)-PSF	0.17	1.73(30 $^{\circ}\text{C}$)	10.20	This Reaserch
G ₈₋₂₋₈ (5%)-PSF	0.17	3.78(80 $^{\circ}\text{C}$)	22.20	This Reaserch
Polystyrene(ethylene utylenes)	0.57	0.69(30 $^{\circ}\text{C}$)	1.21	[27]
Silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxied)	2.01	12.00(30 $^{\circ}\text{C}$)	5.96	[28]
Poly(MMA-co-BA-co-VBC)	1.25	5.20(80 $^{\circ}\text{C}$)	7.80	[29]
Poly(arylene ether sulfone)	2.62	15.00(80 $^{\circ}\text{C}$)	10.20	[30]

通过比较, Gemini(*w*%) -PSF 阴离子变换膜的电导率虽然不如文献报道的阴离子交换膜的电导率高, 但 Gemini(*w*%) -PSF 阴离子变换膜的离子交换量较小, Gemini 含量为 5% 交换膜的 Con/IEC (30 $^{\circ}\text{C}$) 下可达 10.2, 80 $^{\circ}\text{C}$ 下可达 22.2, 说明 Gemini(*w*%) -PSF 膜单位季铵基团所能传递的电导率更大, 离子传导效率更高. 原因是在有序排列阳离子活性位导电通道形成后, 使离子更有序的迁移, 加快了迁移速率, 即使离子交换量较小, 却能够更有效地传递 OH^- .

2.6 耐碱性

以 G₈₋₂₋₈(*w*%) -PSF 系列膜为例, 将其浸泡在 6 mol/L KOH 碱液中 240 h, 每隔 48 h 测量其电导率, 结果如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 电导率逐渐下降, 但变化微小, 下降幅度仅有 2.0%, 且外观形貌均没有明显变化. 这是因为复合膜所掺杂的 Gemini 碳链带有季铵基团, 为 OH^- 提供活性位, 使 OH^- 从 1 个交换位跳跃到另 1 个交换位进行离子传递, 即使在碱性环境中, 季铵基团由于受到 OH^- 的攻击易发生 β -H 位的霍夫曼降解和 α -C 位的亲核取代反应, 导致季铵基团骨架的脱落, 活性位减少, 电导率下降. 但由于复合膜的溶胀度较小且聚砜的结构致密, 脱落的季铵基团仍会有一部分遗留在复合膜内, 即使电导率下降, 但幅度微小. 加入引发剂后, 使 Gemini 发生原位引发、聚合, 构筑了有序阳离子活性位, 使离子迁移通道数量增加, 离子迁移更有序, 加快了离子迁移速率. 由于聚砜自身的骨架结构十分致密及其所具有的优异的化学稳定性能, 使 Gemini(*w*%) -PSF 复合膜具有优异的耐碱稳定性能.

3 结 论

以聚砜(PSF)为聚合物基质, 引入阳离子表面活性剂 Gemini, 经引发剂过硫酸钾(KPS)将 Gemini 原位引发聚合, 构筑出梳状有序排列的阳离子活性位, 有效地提高了阴离子交换膜的含水率、离子交

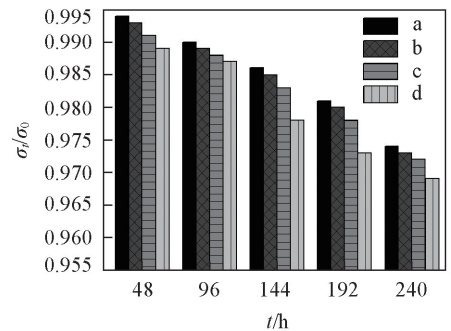


Fig.7 Alkali resistance of G₈₋₂₋₈-PSF anion exchange membranes after immersion in 6 mol/L NaOH solution at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 240 h

a. G₈₋₂₋₈(5%)-PSF; b. G₈₋₂₋₈(10%)-PSF;
c. G₈₋₂₋₈(15%)-PSF; d. G₈₋₂₋₈(20%)-PSF.

换量、电导率. 其中碳链数量为 8 个, Gemini 掺杂量为 20% 的交换膜性能最佳, 在 80 °C 电导率可达到 3.776 mS/cm. 而且该系列膜在 240 h 的碱性环境下测定其耐碱稳定性, 其电导率下降幅度仅有 2.0%, 表现出优异的耐碱稳定性.

参 考 文 献

- [1] Couture G., Alaaeddine A., Boschet F., Ameduri B., *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36(11), 1521—1557
- [2] Gómez S. Y., Hotza D., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2016**, 61, 155—174
- [3] Antolini E., Gonzalez E. R., *J. Power Sources*, **2010**, 195(11), 3431—3450
- [4] Yu H. M., Yi B. L., *Chinese Academy of Science*, **2012**, 42(4), 480—494(俞红梅, 衣宝廉. 中国科学: 化学, **2012**, 42(4), 480—494)
- [5] Oliveira V. B., Falcao D. S., Rangel C. M., Pinto A. M. E. R., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2007**, 32(3), 415—424
- [6] Akrman J., Prikryl J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108(1), 334—341
- [7] Smitha B., Sridhar S., Khan A. A., *J. Membr. Sci.*, **2005**, 259(1), 10—26
- [8] Neburchilov V., Martin J., Wang H. J., Zhang J. J., *J. Power Sources*, **2007**, 169(2), 221—238
- [9] Varcoe J. R., Slade R. C. T., *Fuel Cells*, **2005**, 5(2), 187—200
- [10] Hu J., Zhang C. X., Cong J., Toyoda H., Nagatsu M., Meng Y. D., *J. Power Sources*, **2011**, 196(10), 4483—4490
- [11] Wu Y. H., Wu C. M., Varcoe J. R., Poynton S. D., Xu T. W., Fu Y. X., *J. Power Sources*, **2010**, 195(10), 3069—3076
- [12] Wang G. G., Weng Y. M., Chu D., Chen R. R., Xie D., *J. Membr. Sci.*, **2009**, 332(1), 63—68
- [13] Arthanareeswaran G., Thanikaivelan P., Srinivasan K., Mohan D., Rajendran M., *Eur. Polym. J.*, **2004**, 40(9), 2153—2159
- [14] Nechifor G., Voicu S. I., Nechifor A. C., Garea S., *Desalination*, **2009**, 241(1-3), 342—348
- [15] Devrim Y., Erkan S., Bac N., Eroglu I., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34(8), 3467—3475
- [16] Arthanareeswaran G., Mohan D., Raajenthiren M., *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, 253(21), 8705—8712
- [17] Zhang Y. J., Shan L. B., Tu Z. G., Zhang Y. H., *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, 63(1), 207—212
- [18] Huang B. B., Xu X. M., Li D. H., Lan Q., Han G. B., *Chem. J. Chinese Universities*, **2008**, 29(10), 2029—2034(黄贝蓓, 徐晓明, 李东华, 蓝琴, 韩国彬. 高等学校化学学报, **2008**, 29(10), 2029—2034)
- [19] Fan X. Y., Han Y. C., Wang Y. L., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2016**, 32(1), 214—226(范雅珣, 韩玉淳, 王毅琳. 物理化学学报, **2016**, 32(1), 214—226)
- [20] Wang J. L., Che Q. T., He R. H., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160(2), F168—F174
- [21] Du R. K., Gao B. J., Li Y. B., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2010**, 1(7), 924—931(杜瑞奎, 高保娇, 李延斌, 王玲. 物理化学学报, **2010**, 1(7), 924—931)
- [22] Noonan K. J. T., Hugar K. M., Kostalik H. A., IV, Lobkovsky E. B., Abruna H. D., Coates G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(44), 18161—18164
- [23] Liu L. L., Zhang J., Qiao J. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, 33(8), 1842—1849(刘玲玲, 张璟, 乔锦丽. 高等学校化学学报, **2012**, 33(8), 1842—1849)
- [24] Wang Y. F., Wan H. T., Wang J. L., Wang L. L., Feng R. J., *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164(12), F1051—F1062
- [25] Lv X. F., *Preparation and Characterization of Anion Exchange Membranes Based on Polysulfone*, Northeastern University, Shenyang, **2012** (聚砜阴离子交换膜的制备及性能研究, 沈阳: 东北大学, **2012**)
- [26] Wang Y. F., Dong J. X., Wang J. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, 38(1), 141—149(王一夫, 董金鑫, 王璐璐. 高等学校化学学报, **2017**, 38(1), 141—149)
- [27] Wang J. H., Li S. H., Zhang S. B., *Macromolecules*, **2010**, 43(8), 3890—3896
- [28] Vinodh R., Ilakkiya A., Elamathi S., Sangeetha D., *Mat. Sci. Eng. B*, **2010**, 167(1), 43—50
- [29] Poynton S. D., Kizewski J. P., Slade R. C. T., Varcoe J. R., *Solid State Ionics*, **2010**, 181(3-4), 219—222
- [30] Xiong Y., Fang J., Zeng Q. H., Liu Q. L., *J. Membr. Sci.*, **2008**, 311(1), 319—325
- [31] Yan Q. L., Dai Y. J., Yin X. Z., Zhang H. W., *Polymer Materials Science and Engineering*, **2016**, 32(4), 168—172(严秋玲, 龚玉娇, 殷先泽, 张宏伟. 高分子材料科学与工程, **2016**, 32(4), 168—172)

In situ Initiation, Polymerization and Construction of Cationic Active Sites of Gemini Molecules in Polysulfone Substrates[†]

YANG Jiarui, WANG Yifu, WANG Jilin*, WANG Lulu, FENG Ruijiang
(School of Petroleum and Chemical Technology, College of Chemistry, Chemical Engineering and Environment Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract Gemini-type polymerizable cationic surfactant monomer(maleate diethyl bis [octyl(dodecyl, hexadecyl) dimethyl chloride/ammonium bromide]) (G_{8-2-8} , $G_{12-2-12}$, $G_{16-2-16}$) was introduced into a chloroform casting solution of a polysulfone(PSF) polymer, with the help of potassium persulfate(KPS) initiator, *in situ* initiation of the aforementioned Gemini molecule polymerization, thereby preparing a Gemini/polysulfone anion exchange membrane with an ordered array of cationic active sites. The anion conductive film was subjected to structural characterization and performance testing. The results showed that with the increase of Gemini content, the indexes of water uptake, swelling ratio, ion exchange capacity and electrical conductivity showed an increasing trend. With the growth of hydrophobic carbon chains in the Gemini structured, the water uptake, swelling ratio, ion exchange capacity, conductivity, elongation at break and so on decrease, the tensile strength of the membrane material increased. When the mass fraction of Gemini was 20% and the carbon number of hydrophobic hydrocarbon chain was 8, the water uptake was 12.35%, the swelling ratio was only 10.13%, the ion exchange capacity was 0.61 mmol/g, and the conductivity was 3.776 mS/cm at 80 °C. Alkali resistance of G_{8-2-8} -PSF series membranes was investigated at 80 °C and 6 mol/L KOH alkaline, the results showed that after 240 h of alkali-bubble, the highest decrease in conductivity was only 2.0%, showing a good alkali stability.

Keywords Polysulfone; Gemini surfactant; Anionic exchange membrane; Alkali resistance stability

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the Fundamental Research Funds for the Doctoral of Liaoning Provincial(No.20141126), the Scientific Research Fund of Liaoning Provinceal Education Department of China(No.L2013153), the Doctoral Project of Liaoning Shihua University of China(No.2013XJJ-006) and the National Research Project Training Plan of Liaoning Shihua University of China.